

19



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

**0 276 666  
A2**

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 88100237.2

22 Anmeldetag: 11.01.88

51 Int. Cl.4: **A01N 55/04** , A01N 47/44 ,  
A01N 47/38 , A01N 47/18 ,  
A01N 47/14 , A01N 47/04 ,  
A01N 43/90 , A01N 43/68 ,  
//(A01N55/04,43:653),  
(A01N47/44,43:653),  
(A01N47/38,43:653),  
(A01N47/18,43:653),  
(A01N47/14,43:653),  
(A01N47/04,43:653),  
(A01N43/90,43:653),  
(A01N43/68,43:653)

30 Priorität: 22.01.87 DE 3701715

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
03.08.88 Patentblatt 88/31

84 Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI NL

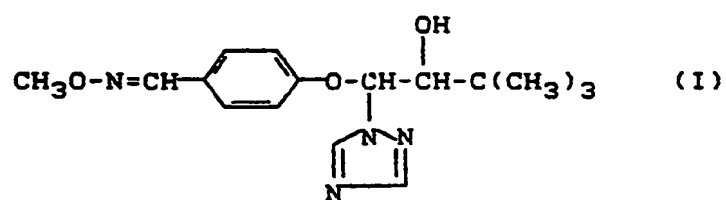
71 Anmelder: **BAYER AG**  
Konzernverwaltung RP Patentabteilung  
D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

72 Erfinder: **Brandes, Wilhelm, Dr.**  
Eichendorffstrasse 3  
D-5653 Leichlingen(DE)  
Erfinder: **Reinecke, Paul, Dr.**  
Steinstrasse 8  
D-5090 Leverkusen 3(DE)  
Erfinder: **Kaspers, Helmut, Dr. Prof.**  
Steglitzer Strasse 4  
D-5090 Leverkusen 1(DE)  
Erfinder: **Scheinpflug, Hans, Dr.**  
Am Thelenhof 15  
D-5090 Leverkusen 1(DE)  
Erfinder: **Stetter, Jörg, Dr.**  
Gellertweg 4  
D-5600 Wuppertal 1(DE)

EP 0 276 666 A2

54 Fungizide Wirkstoffkombinationen.

57 Die neuen Wirkstoffkombinationen aus 3,3-Dimethyl-1-(4-methoximinomethylphenoxy)-1-(1,2,4-triazol-1-yl)-butan-2-ol der Formel



und anderen fungiziden Wirkstoffen sind sehr gut zur Bekämpfung von Pilzen geeignet.

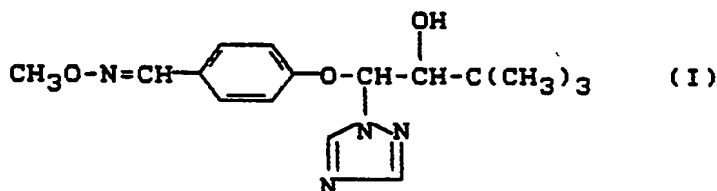
Fungizide Wirkstoffkombinationen

Die vorliegende Anmeldung betrifft neue Wirkstoffkombinationen, die aus dem bekannten 3,3-Dimethyl-1-(4-methoximinomethylphenoxy)-1-(1,2,4-triazol-1-yl)-butan-2-ol einerseits und weiteren bekannten fungiziden Wirkstoffen andererseits bestehen und sehr gut zur Bekämpfung von phytopathogenen Pilzen geeignet sind.

Es ist bereits bekannt, daß 3,3-Dimethyl-1-(4-methoximinomethylphenoxy)-1-(1,2,4-triazol-1-yl)-butan-2-ol fungizide Potenz besitzt (vgl. EP-OS 0 076 370). Die Wirksamkeit dieses Stoffes ist gut; sie läßt jedoch bei niedrigen Aufwandmengen in manchen Fällen zu wünschen übrig.

Ferner ist schon bekannt, daß zahlreiche Azol-Derivate, Morpholin-Verbindungen und Polyhalogenalkylthio-Derivate zur Bekämpfung von Pilzen eingesetzt werden können (vgl. K.H. Büchel "Pflanzenschutz und Schädlingsbekämpfung" Seiten 140, 141 und 146 bis 153, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1977). Die Wirkung der betreffenden Stoffe ist aber bei niedrigen Aufwandmengen nicht immer befriedigend.

Es wurde nun gefunden, daß die neuen Wirkstoffkombinationen aus 3,3-Dimethyl-1-(4-methoxyiminomethylphenoxy)-1-(1,2,4-triazol-1-yl)-butan-2-ol der Formel

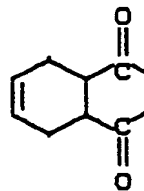
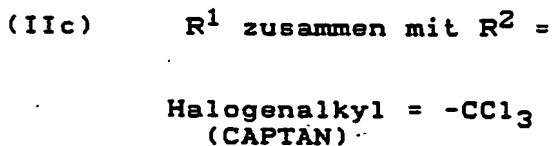
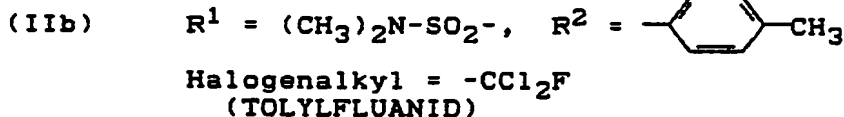
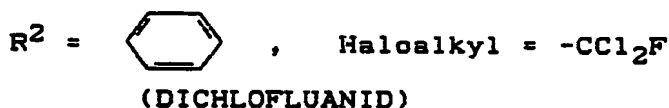


und

(A) Polyhalogenalkylthio-Derivaten der Formel

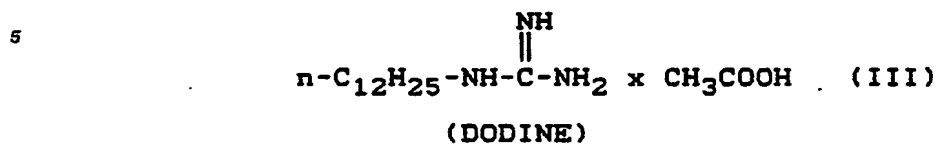


(IIa)  $\text{R}^1 = (\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{SO}_2-$



**und/oder**

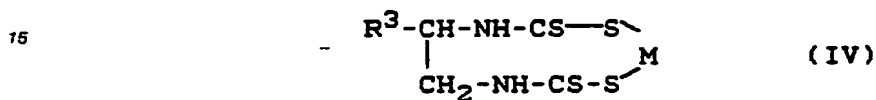
(B) einem Guanidin-Derivat der Formel



10

**und/oder**

(C) Dithiocarbamaten der Formel



20

(IVa)  $R^3 = H$ ,  $M = Zn$  (ZINEB)

(IVb)  $R^3 = H$ ,  $M = Mn$  (MANEB)

(IVc) Mischung aus (IVa) und (IVb) (MANCOZEB)

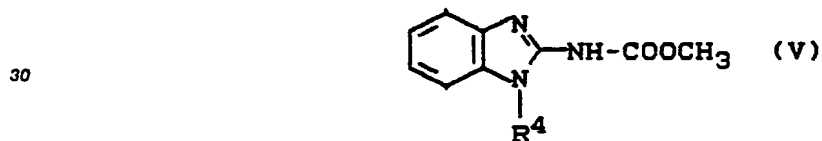
(IVd)  $R^3 = CH_3$ ,  $M = Zn$  (PROPINEB)

(IVe) Tris-[amin-zink-ethylen-bis-(dithiocarbamat)-polyethylen-bis-(thiuram-disulfid)] (METIRAM-D)

25

**und/oder**

(D) Benzimidazol-Derivaten der Formel



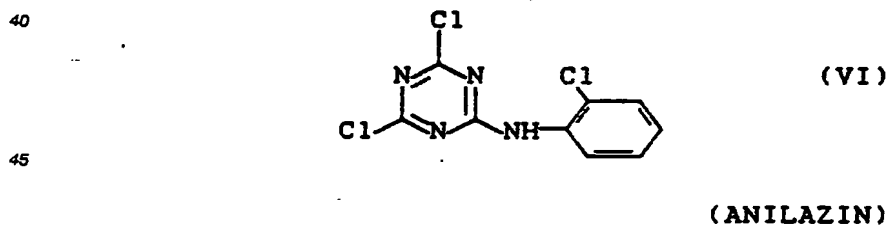
35

(Va) R<sup>4</sup> = H (CARBENDAZIM)

(Vb)  $R^4 = -CO-NH-C_6H_5$  (BENOMYL)

**und/oder**

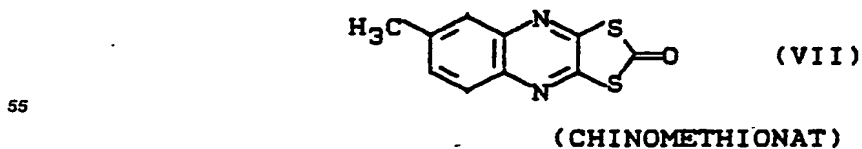
(E) einem Triazin-Derivat der Formel



50

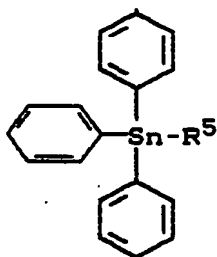
**und/oder**

(F) einem Chinoxalin-Derivat der Formel



und/oder

(G) einer organischen Zinn-Verbindung der Formel



(VIII)

(VIIIa) R<sup>5</sup> = -O-CO-CH<sub>3</sub>

(VIIIb) R<sup>5</sup> = -OH

sehr gute fungizide Eigenschaften besitzen.

Überraschenderweise ist die fungizide Wirkung der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen wesentlich höher als die Summe der Wirkungen der einzelnen Wirkstoffe. Es liegt also ein nicht vorhersehbarer echter synergistischer Effekt vor und nicht nur eine Wirkungsergänzung.

Bevorzugte erfindungsgemäße Wirkstoffkombinationen sind Mischungen, die den Wirkstoff der Formel (I) und Verbindungen der Formeln (II), (III), (IVc), (IVd), (IVe), (V), (VI) oder (VIII) enthalten.

Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Wirkstoffkombinationen sind Mischungen, die den Wirkstoff der Formel (I) und

- Dichlofluanid der Formel (IIa) oder
- Tolyfluanid der Formel (IIb) oder
- Dodine der Formel (III) oder
- Mancozeb der Formel (IVc) oder
- Propineb der Formel (IVd) oder
- Metiram D der Formel (IVe) oder
- Carbendazim der Formel (Va) oder
- Benomyl der Formel (Vb) oder
- Anilazin der Formel (VI)

enthalten.

Aus der Strukturformel für den Wirkstoff der Formel (I) ist ersichtlich, daß die Verbindung zwei asymmetrisch substituierte Kohlenstoffatome aufweist. Ferner kann die Oximether-Gruppe in einer syn-oder anti-Form vorliegen. Das Produkt kann daher als Gemisch von verschiedenen Isomeren oder auch in Form einer einzigen Komponente vorliegen. Der Wirkstoff der Formel (I) ist bekannt (vgl. EP-OS 0 076 370).

Die in den erfindungsgemäßen Kombinationen außerdem vorhandenen fungiziden Wirkstoffe sind ebenfalls bekannt. Im einzelnen werden die Wirkstoffe in folgenden Publikationen beschrieben:

(A): R. Wegler, "Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel", Band 2, Seiten 95 und 108 bis 110, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, New York, 1970;

(B): R. Wegler, loc.cit., Seite 70;

(C): R. Wegler, loc.cit., Seiten 65 und 66; und K.H. Büchel, "Pflanzenschutz und Schädlingsbekämpfung", Seiten 136 und 137, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1977;

(D): DE-AS 1 209 799, DE-OS 1 932 297, US-PS 3 010 968 und K.H. Büchel, loc.cit., Seite 152;

(E): R. Wegler, loc. cit., Seite 120;

(F): R. Wegler, loc. cit., Seite 128 und

(G): K.H. Büchel, loc. cit., Seite 125.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen enthalten neben dem Wirkstoff der Formel (I) mindestens einen Wirkstoff von den Verbindungen der Gruppen (A) bis (G). Sie können darüber hinaus auch weitere fungizid wirksame Zumischkomponenten enthalten.

Wenn die Wirkstoffe in den erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen in bestimmten Gewichtsverhältnissen vorhanden sind, zeigt sich der synergistische Effekt besonders deutlich. Jedoch können die Gewichtsverhältnisse der Wirkstoffe in den Wirkstoffkombinationen in einem relativ großen Bereich variiert werden. Im allgemeinen entfallen auf 1 Gewichtsteil an Wirkstoff der Formel (I)

- 0,5 bis 100 Gewichtsteile, vorzugsweise
- 2 bis 20 Gewichtsteile an Wirkstoff aus der Gruppe (A),
- 0,5 bis 50 Gewichtsteile, vorzugsweise

- 2 bis 20 Gewichtsteile an Wirkstoff aus der Gruppe (B),  
 - 0,5 bis 100 Gewichtsteile, vorzugsweise  
 5 bis 100 Gewichtsteile an Wirkstoff aus der Gruppe (C),  
 - 0,5 bis 20 Gewichtsteile, vorzugsweise  
 5 0,5 bis 10 Gewichtsteile an Wirkstoff aus der Gruppe (D),  
 - 1 bis 100 Gewichtsteile, vorzugsweise  
 5 bis 50 Gewichtsteile an Wirkstoff aus der Gruppe (E),  
 - 0,5 bis 20 Gewichtsteile, vorzugsweise  
 0,5 bis 10 Gewichtsteile an Wirkstoff aus der Gruppe (F) und  
 10 - 1 bis 100 Gewichtsteile, vorzugsweise  
 2 bis 50 Gewichtsteile an Wirkstoff aus der Gruppe (G).

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen besitzen sehr gute fungizide Eigenschaften und lassen sich zur Bekämpfung von phytopathogenen Pilzen, wie Plasmodiophoromycetes, Oomycetes, Chytridiomycetes, Zygomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes, Deuteromycetes u.s.w. einsetzen.

- 15 Die gute Pflanzenverträglichkeit der Wirkstoffkombinationen in den zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten notwendigen Konzentrationen erlaubt eine Behandlung von oberirdischen Pflanzenteilen, von Pflanz- und Saatgut, und des Bodens.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen haben ein sehr breites Wirkungsspektrum und können angewandt werden gegen parasitäre Pilze, die oberirdische Pflanzenteile befallen oder die Pflanzen vom Boden her angreifen, sowie samenübertragbare Krankheitserreger. Besondere praktische Bedeutung haben solche Wirkstoffkombinationen als Saatgutbeizmittel gegen phytopathogene Pilze, die mit dem Saatgut übertragen werden oder im Boden vorkommen und von dort die Kulturpflanzen befallen. Dabei handelt es sich um Keimlingskrankheiten, Wurzelfäulen, Stengel-, Halm-, Blatt-, Blüten-, Frucht- und Samenkrankheiten, die insbesondere durch *Tilletia-Urocystis*-, *Ustilago*-, *Septoria*-, *Typhula*-, *Rhynchosporium*-,  
 25 *Helminthosporium*-, *Fusarium*- und *Gibberella*-Arten hervorgerufen werden. Durch die systemische Wirkung des einen Mischungspartners werden die Pflanzen auch oft längere Zeit nach der Beizung noch vor Krankheitserregern geschützt, die verschiedene Teile des Sprosses angreifen können, z.B. echte Mehltau- pilze und Rostpilze. Die Wirkstoffkombinationen können daneben auch als Bodenbehandlungsmittel gegen phytopathogene Pilze eingesetzt werden und wirken gegen Wurzelfäulen und Tracheomykosen, die z.B.  
 30 durch Krankheitserreger der Gattungen *Pythium*, *Verticillium*, *Phialophora*, *Rhizoctonia*, *Fusarium*, *Gibberella* und *Thielaviopsis* verursacht werden.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen zeigen aber auch hervorragende Wirkung bei direkter Applikation auf die oberirdischen Pflanzenteile gegen Krankheitserreger auf verschiedenen Kulturpflanzen, wie Oomycetes (*Phytophthora*-, *Plasmopora*- und *Peronospora*-Arten), echte Mehltaupilze (*Erysiphe*-,  
 35 *Uncinula*-, *Sphaerotheca*-, *Podosphaera*-Arten, *Leveillula taurica*), Rostpilze, *Venturia*-Arten, *Mycosphaerella*-Arten, *Cercospora*-Arten, *Alternaria*-Arten, *Botrytis*-Arten, *Fusarium*-Arten, *Pyrenophora*-Arten, *Cochliobolus*-Arten, *Septoria*-Arten, *Pseudocercospora herpotrichoides*, *Pyricularia oryzae*, *Pellicularia sasakii*.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole, Feinst-  
 40 verkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, sowie ULV-Formulierungen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaum erzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als  
 45 Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol oder Alkyl-naphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfractionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methyl-ethylketon,  
 50 Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser. Mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgase, wie Halogenkohlenwasserstoffe, sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid. Als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z.B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide,  
 55 Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate. Als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem

Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengel. Als Emulgier-und/oder -schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäureester, Polyoxyethylen-Fettalkoholether, z.B. Alkylarylpolyglycol-ether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate. Als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kepheline und Lecithine, und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe, wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen können in den Formulierungen in Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen vorliegen, wie Fungizide, Insektizide, Akarizide und Herbizide, sowie in Mischungen mit Düngemitteln.

Die Wirkstoffkombinationen können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, emulgierbare Konzentrate, Emulsionen, Suspensionen, Spritzpulver, lösliche Pulver und Granulate, angewendet werden.

Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Verspritzen, Versprühen, Verstreuen, Verstreichen, Trockenbeizen, Feuchtbeizen, Naßbeizen, Schlämmbelzen oder Inkrustieren.

Bei der Behandlung von Pflanzenteilen können die Wirkstoffkonzentrationen in den Anwendungsformen in einem größeren Bereich variiert werden. Sie liegen im allgemeinen zwischen 1 und 0,0001 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 0,001 %.

Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Wirkstoffmengen von 0,001 bis 50 g je Kilogramm Saatgut, vorzugsweise 0,01 bis 10 g benötigt.

Bei Behandlung des Bodens sind Wirkstoffkonzentrationen von 0,00001 bis 0,1 Gw.-%, vorzugsweise von 0,0001 bis 0,02 Gew.-%, am Wirkungsort erforderlich.

Die gute fungizide Wirkung der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen geht aus den nachfolgenden Beispielen hervor. Während die einzelnen Wirkstoffe in der fungiziden Wirkung Schwächen aufweisen, zeigen die Kombinationen eine Wirkung, die über eine einfache Wirkungssummierung hinausgeht.

Ein synergistischer Effekt liegt bei Fungiziden immer dann vor, wenn die fungizide Wirkung der Wirkstoffkombinationen größer ist als die Summe der Wirkungen der einzelnen applizierten Wirkstoffe.

Die zu erwartende Wirkung für eine gegebene Kombination zweier Wirkstoffe kann (vgl. Colby, S.R., "Calculating synergistic und antagonistic responses of herbicide combinations", Weeds 15, Seiten 20-22, 1967) wie folgt berechnet werden:

Wenn

X den Krankheitsbefall, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffes A in einer Konzentration von m ppm,

Y den Krankheitsbefall, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffes B in einer Konzentration von n ppm und

E den erwarteten Krankheitsbefall, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz der Wirkstoffe A und B in Konzentrationen von m und n ppm bedeutet,

dann ist

$$E = \frac{X + Y}{100}$$

Ist die tatsächliche fungizide Wirkung größer als berechnet, so ist die Kombination in ihrer Wirkung überadditiv, d.h. es liegt ein synergistischer Effekt vor. In diesem Fall muß der tatsächlich beobachtete Befall geringer sein als der aus der oben angeführten Formel errechnete Wert für den erwarteten Befall (E).

Aus den Tabellen der folgenden Beispiele geht eindeutig hervor, daß die gefundene Wirkung der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen größer ist als die berechnete, d.h., daß ein synergistischer Effekt vorliegt.

#### Beispiel A

## Venturia-Test (Apfel) / protektiv

Lösungsmittel: 4,7 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 0,3 Gewichtsteile Alkyl-aryl-polyglykolether

5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung wird entweder

- 1 Gewichtsteil Wirkstoff oder Wirkstoffkombination mit den angegebenen Mengen an Lösungsmittel und Emulgator vermischt und das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration verdünnt oder
- ein handelsübliches Konzentrat an Wirkstoff oder Wirkstoffkombination mit Wasser auf die jeweils gewünschte Konzentration verdünnt.

10 Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit bespritzt man junge Pflanzen mit der jeweiligen Wirkstoffzubereitung (einzelne Wirkstoffe oder Wirkstoffkombinationen) bis zur Tropfnässe. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer wässrigen Konidiensuspension des Apfelschorferregers (*Venturia inaequalis*) inokuliert und verbleiben dann 1 Tag bei 20°C und 100 % relativer Luftfeuchtigkeit in einer Inkubationskabine.

15 Die Pflanzen werden dann im Gewächshaus bei 20°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 70 % aufgestellt.

12 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung.

Wirkstoffe, Wirkstoffkonzentrationen und Versuchsergebnisse gehen aus den folgenden Tabellen hervor.

20

Tabelle A-1:

## Venturia-Test (Apfel) / protektiv

25

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in der Spritzbrühe in ppm	Krankheitsbefall in % der unbehandelten Kontrolle
- (Kontrolle)	-	= 100
(I) Diastereomerengemisch	0,05	63
(IVc)	0,85	68
(I) Diastereomerengemisch + (IVc)		gefunden berechnet*) 0,05 + 0,85 15      43

55 \*) Berechnet nach der auf der Seite 14 angegebenen Formel.



**Tabelle A-2:****Venturia-Test (Apfel) / protektiv**

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentra- tion in der Spritz- brühe in ppm	Krankheitsbefall in % der unbehan- delten Kontrolle
- (Kontrolle)	-	80
(I) Diastereomerengemisch	0,125	65
(IIa)	1,25	61
(I) Diastereomerengemisch	0,125	} gefunden berechnet*)
+	+	
(IIa)	1,25	
		12,5
		40

\*) Berechnet nach der auf der Seite 14 angegebenen Formel.

**Beispiel B****Botrytis-Test (Bohne) / protektiv**

Lösungsmittel: 4,7 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 0,3 Gewichtsteile Alkyl-aryl-polyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung wird entweder

- 1 Gewichtsteil Wirkstoff oder Wirkstoffkombination mit den angegebenen Mengen an Lösungsmittel und Emulgator vermischt und das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration verdünnt oder
- ein handelsübliches Konzentrat an Wirkstoff oder Wirkstoffkombination mit Wasser auf die jeweils gewünschte Konzentration verdünnt.

Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit besprüht man junge Pflanzen mit der jeweiligen Wirkstoffzubereitung (einzelne Wirkstoffe oder Wirkstoffkombinationen) bis zur Tropfnässe. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden auf jedes Blatt 2 kleine mit Botrytis cinerea bewachsene Agarstückchen aufgelegt. Die inokulierten Pflanzen werden in einer abgedunkelten, feuchten Kammer bei 20°C aufgestellt. 3 Tage nach der Inokulation wird die Größe der Befallsflecken auf den Blättern ausgewertet.

Wirkstoffe, Wirkstoffkonzentrationen und Versuchsergebnisse gehen aus der folgenden Tabelle hervor.

Tabelle B:

## Botrytis-Test (Bohne) / protektiv

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentra- tion in der Spritz- brühe in ppm	Krankheitsbefall in % der unbehan- delten Kontrolle
------------	--	---

(Kontrolle)	-	= 100
-------------	---	-------

(I)	100	72
-----	-----	----

Diastereomerengemisch

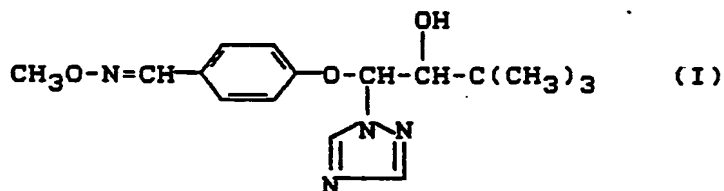
(IIa)	5	64
-------	---	----

	gefunden	berechnet*)
(I)	100	
Diastereomerengemisch		
+	+	
(IIa)	5	38
		46

\*) Berechnet nach der auf der Seite 14 angegebenen Formel.

## Ansprüche

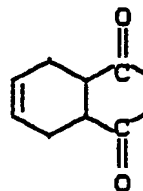
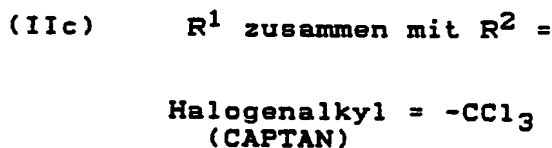
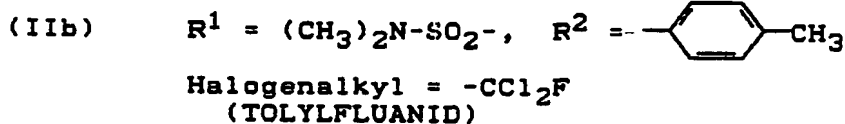
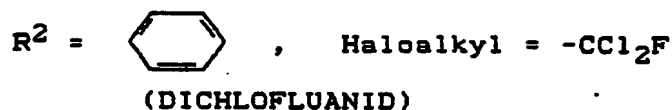
1. Fungizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einer Wirkstoffkombination bestehend aus 3,3-Dimethyl-1-(4-methoximinomethylphenoxy)-1-(1,2,4-triazol-1-yl)-butan-2-ol der Formel



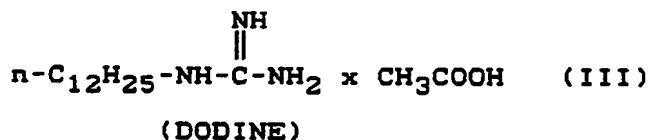
- und  
(A) Polyhalogenalkylthio-Derivaten der Formeln



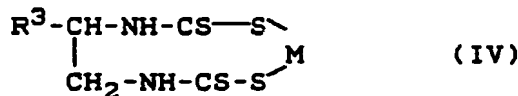
(IIa)  $\text{R}^1 = (\text{CH}_3)_2\text{N-SO}_2^-$ ,



und/oder  
(B) einem Guanidin-Derivat der Formel



und/oder  
(C) Dithiocarbamaten der Formel



(IVa)  $\text{R}^3 = \text{H}$ ,  $\text{M} = \text{Zn}$  (ZINEB)

(IVb)  $\text{R}^3 = \text{H}$ ,  $\text{M} = \text{Mn}$  (MANEB)

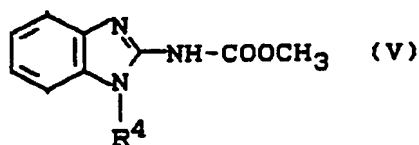
(IVc) Mischung aus (IVa) und (IVb) (MANCOZEB)

(IVd)  $\text{R}^3 = \text{CH}_3$ ,  $\text{M} = \text{Zn}$  (PROPINEB)

(IVe) Tris-[amin = zink-ethylen-bis-(dithiocarbamat)-polyethylen-bis-(thiuram-disulfid)] (METIRAM-D)

und/oder

(D) Benzimidazol-Derivaten der Formel

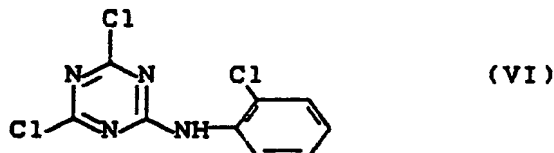


(Va)  $R^4 = H$  (CARBENDAZIM)

(Vb)  $R^4 = -CO-NH-C_6H_5$  (BENOMYL)

und/oder

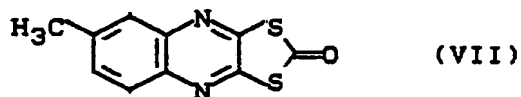
(E) einem Triazin-Derivat der Formel



(ANILAZIN)

und/oder

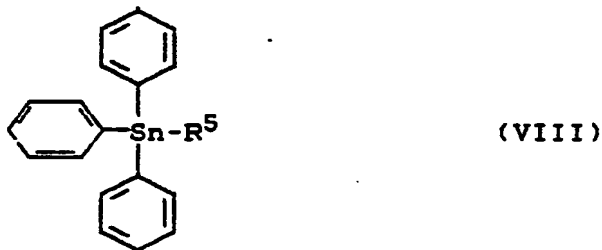
(F) einem Chinoxalin-Derivat der Formel



(CHINOMETHIONAT)

und/oder

(G) einer organischen Zinn-Verbindung der Formel



(VIIIa)  $R^5 = -O-CO-CH_3$

(VIIIb)  $R^5 = -OH$ .

2. Verfahren zur Bekämpfung von Pilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man Wirkstoffkombinationen gemäß Anspruch 1 auf die Pilze und/oder deren Lebensraum einwirken läßt.

3. Verwendung von Wirkstoffkombinationen gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von Pilzen.

4. Verfahren zur Herstellung von fungiziden Mitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man Wirkstoffkombinationen gemäß Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen vermischt.

## XP-002326912

(C) WPI / DERWENT

AN - 1986-261491 [25]  
AP - JP19850029238 19850219  
CPY - HOKK  
DC - C03  
FS - CPI  
IC - A01N37/34 ; A01N47/04  
MC - C10-A08 C10-A15 C12-A02C C12-C09 C12-N07  
M2 - [01] H6 H603 H608 H681 H683 K0 L1 L145 L199 M280 M314 M321 M334 M344  
M362 M391 M416 M431 M620 M782 M903 P002 P125 P241 P862  
- [02] C316 G010 G100 H6 H601 H602 H608 H686 K0 K3 K352 M210 M211 M273  
M282 M311 M321 M344 M362 M391 M414 M431 M510 M520 M531 M540 M782 M903  
P002 P125 P241 P862  
PA - (HOKK ) HOKKO CHEM IND CO LTD  
PN - JP61189205 A 19860822 DW198640 D05pp  
PR - JP19850029238 19850219  
XA - C1986-113094  
XIC - A01N-037/34 ; A01N-047/04  
AB - J61189205 Disinfectant contains as active component a mixt. of  
2-bromo-2-bromomethyl glutaronitrile (I) and N-(dichlorofluoro  
methylthio) -N,N-dimethyl-N-phenylsulphamide (II).  
- ADVANTAGE - The mixt. disinfects seeds of e.g. rice, wheat and  
vegetables. It is partic. effective against rice Bakanese disease  
which is difficult to control due to the generation of drug-resistant  
fungi. Synergistic effect can be obtd., although (I) or (II) does not  
show seed disinfecting effect when used alone. The mixt. has excellent  
effect against rice helminthosporium leaf spot. (I) has been used as  
industrial fungicide for paint, latex emulsion, etc.. (II) is known as  
agricultural fungicide, and has been used for control of gray mould,  
downy mildew, etc.. Blend is 1 pt. by wt. (I) to 0.5-3.0 pts.wt.  
(II). The mixt. can be used in combination with other seed  
disinfectant e.g. benomyl, MBC, TBZ or thiophanate methylor in  
combination with other fungicide, insecticide, herbicide and plant  
growth regulator. The mixt. can be formulated as wettable powder,  
emulsifiable concentrate, flowable etc..  
AW - THIO DI CHLORO FLUORO METHYL  
AKW - THIO DI CHLORO FLUORO METHYL  
IW - SEED DISINFECT CONTAIN BROMO BROMO METHYL GLUTARONITRILE N N N DI  
METHYL N PHENYL SULPHAMIDE  
IKW - SEED DISINFECT CONTAIN BROMO BROMO METHYL GLUTARONITRILE N N N DI  
METHYL N PHENYL SULPHAMIDE  
NC - 001  
OPD - 1985-02-19  
ORD - 1986-08-22  
PAW - (HOKK ) HOKKO CHEM IND CO LTD  
TI - Seed disinfectant - contg. 2-bromo-2-bromo-methyl glutaronitrile and  
n-(dichlorofluoromethylthio) -N'-N'-di:methyl-N-phenyl-sulphamide

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 61053205  
PUBLICATION DATE : 17-03-86

APPLICATION DATE : 24-08-84  
APPLICATION NUMBER : 59177219

APPLICANT : SUMITOMO CHEM CO LTD;

INVENTOR : OGURI YUKIO;

INT.CL. : A01N 47/04 //(A01N 47/04 , A01N 43:653 )

TITLE : FUNGICIDAL COMPOSITION FOR AGRICULTURAL AND HORTICULTURAL PURPOSES

ABSTRACT : PURPOSE: The titled composition that contains a specific compound which has preventive and curative effect against a variety of plant diseases and dichlofluanid, thus manifesting synergism to show preventive and curative effect and systemic fungicidal effect against a wide range of plant diseases.

CONSTITUTION: The objective composition contains (A) (-)-(E)-1-(2,4-dichlorophenyl)-4,4-dimethyl-2-(1,2,4-triazol-1-yl)-1-pentene-3-ol, which has powerful preventive and curative effect against a variety of plant diseases and (B) dichlofluanid: N-dichlorofluoromethylthio-N',N'-dimethyl-N-phenylsulfuric acid amide, which shows outstanding effect against botrytis cineria, alternaria blotch, Downy mildew, but unsatisfactory effect against powdery mildew and rust at an A:B weight ratio of 1:1~1:40, preferably 1:1~1:30.

COPYRIGHT: (C)1986,JPO&Japio



# AUSLEGESCHRIFT

## 1 197 458

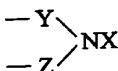
Int. Cl.: C 07 d

Deutsche Kl.: 12 p - 2

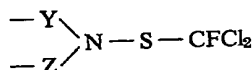
Nummer: 1 197 458  
 Aktenzeichen: F 32620 IV d/12 p  
 Anmeldetag: 25. November 1960  
 Auslegungstag: 29. Juli 1965

## 1

Gegenstand der Patentanmeldung F 32468 IV d/12 o (Patentanmeldung F 32468 IV b/12 o) ist ein Verfahren zur Herstellung von Sulfensäurederivaten, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man in an sich bekannter Weise Verbindungen der allgemeinen Formel

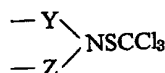


in der Y und Z CO- und/oder SO<sub>2</sub>-Gruppen, die mit gleichen oder verschiedenen organischen Resten, einer gegebenenfalls substituierten Aminogruppe oder unter Ringverknüpfung gemeinsam mit einem organischen Rest verbunden sind, bedeuten, oder Z für einen organischen Rest, der gegebenenfalls über ein weiteres Heteroatom am Stickstoffatom gebunden ist, steht und X ein Wasserstoffatom oder ein einwertiges Kation bedeutet, mit Dichlorfluormethan-sulfensäurechlorid zu Verbindungen der allgemeinen Formel



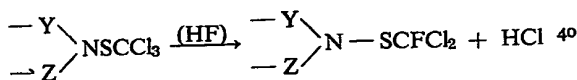
in der Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben, umsetzt.

In Abänderung dieses Verfahrens zur Herstellung von Sulfensäurederivaten wurde nun gefunden, daß man zu den gleichen Verbindungen gelangt, wenn man entsprechende N-Trichlormethylthioverbindungen der allgemeinen Formel



mit 98- bis 99%iger Flußsäure umsetzt.

Hierbei wird überraschenderweise selektiv ein Chloratom gegen ein Fluoratom ausgetauscht:



Als 98- bis 99%ige Flußsäure wird die handelsübliche wasserfreie Flußsäure verwendet.

Man führt die oben angegebene Reaktion im allgemeinen bei gewöhnlichem Druck und bei Temperaturen von 0 bis 20°C durch und arbeitet außerdem zweckmäßig in einem Überschuß an Flußsäure als Lösungsmittel. Es können bei der Reaktion auch organische Lösungsmittel, wie Nitrobenzol, Äther, Dioxan oder Tetrahydrofuran, zusätzlich verwendet werden.

Verfahren zur Herstellung von Sulfensäurederivaten

Zusatz zur Anmeldung: F 32468 IV b/12 o —  
 Auslegeschrift 1 193 498

Anmelder:  
 Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft,  
 Leverkusen

Als Erfinder benannt:  
 Dr. Erich Klauke, Köln-Flittard;  
 Dr. Engelbert Kühle, Köln-Stammheim;  
 Dr. Richard Wegler, Leverkusen

## 2

## Beispiel 1

In einem Reaktionsgefäß aus Kupfer oder VA-Metall, das mit Rührer, Rückflußkühler und Thermometer versehen ist, werden 15 g N-Trichlormethylthiophthalimid vorgelegt. Unter wasserfreien Bedingungen gibt man bei 0°C 100 g 98- bis 99%ige Flußsäure zu und rührt 65 Stunden unter langsamem Ansteigen der Temperatur bis 20°C nach. Während der Reaktion wird der Rückflußkühler mit Solelösung gekühlt und mit einem Calciumchloridrohr gegen Luftfeuchtigkeit geschützt. Man gießt anschließend auf 400 g Eis und saugt den ausgefallenen Niederschlag ab. Nach gründlichem Waschen mit Wasser erhält man 13,5 g N-Dichlorfluormethylthiophthalimid vom F. 150 bis 151°C (aus Alkohol).

## Beispiel 2

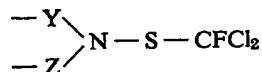
In der gleichen Apparatur, wie im Beispiel 1 beschrieben, versetzt man 25 g N-Trichlormethylthio-2,4-dioxothiazolidin mit 100 ml 98- bis 99%iger Flußsäure und rührt das Reaktionsgemisch anschließend 50 Stunden bei einer Innentemperatur von 19 bis 20°C. Dabei erfolgt eine langsame, stetige Chlorwasserstoffabspaltung. Nach Beendigung der Umsetzung wird das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen, der ausgefallene Niederschlag abgesaugt, gründlich mit Wasser gewaschen und im Vakuum bei 30°C getrocknet. Die Ausbeute beträgt 20 g N-Dichlorfluormethylthio-2,4-dioxothiazolidin vom F. 52 bis 54°C.

## Beispiel 3

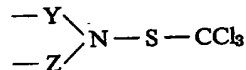
In einer Apparatur, wie im Beispiel 1 beschrieben, werden 25 g N-Trichlormethylthio-N-methyl-4-chlorphenylsulfonamid vorgelegt und mit 100 ml 98- bis 99%iger Flußsäure versetzt. Danach rührt man das Reaktionsgemisch 8 Stunden bei 18 bis 20°C, läßt es über Nacht bei 16°C stehen, gießt es dann auf Eis und filtriert. Der erhaltene Rückstand (21 g) eines Kristallbreis wird in 100 ml Benzol gelöst, die Lösung mit Aktivkohle behandelt, filtriert und eingengt. Der ölige Rückstand von N-Dichlorfluormethylthio-N-methyl-4-chlorphenylsulfonamid kristallisiert nach einiger Zeit, F. 49 bis 53°C.

## Patentanspruch:

Abänderung des Verfahrens zur Herstellung von Sulfensäurederivaten der allgemeinen Formel



in der Y und Z CO- und/oder SO<sub>2</sub>-Gruppen, die mit gleichen oder verschiedenen organischen Resten, einer gegebenenfalls substituierten Aminogruppe oder unter Ringverknüpfung gemeinsam mit einem organischen Rest verbunden sind, bedeuten, oder Z für einen organischen Rest, der gegebenenfalls über ein weiteres Heteroatom am Stickstoffatom gebunden ist, steht, gemäß Patentanmeldung F 32468 IV b/12 o, dadurch gekennzeichnet, daß man hier N-Trichlormethylthioverbindungen der allgemeinen Formel



mit 98- bis 99%iger Flußsäure umsetzt.

BEST AVAILABLE COPY